

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

特許第3113652号

(P3113652)

(45) 発行日 平成12年12月4日(2000.12.4)

(24) 登録日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
2/34

H 0 1 M 10/40
2/34

A
A

請求項の数4(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-185554

(22) 出願日 平成11年6月30日(1999.6.30)

審査請求日 平成11年6月30日(1999.6.30)

(73) 特許権者 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(73) 特許権者 000000206

宇都宮産株式会社

山口県宇都市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

三洋電機株式会社内

(72) 発明者 安武 善作

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

三洋電機株式会社内

(74) 代理人 100103735

弁理士 鈴木 隆盛 (外3名)

審査官 三宅 正之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極をセパレータを介して種層して構成された電池体と、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液とを電池容器内に備えたリチウム二次電池であって、

電池内部のガス圧力が所定圧力以上になると充電を遮断する電流遮断封口体を前記電池容器内に備え、

前記有機溶媒にフェニル基に隣接する第3級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体またはシクロアルキルベンゼン誘導体が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記アルキルベンゼン誘導体は、クメン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンのいずれかから選択され、

前記シクロアルキルベンゼン誘導体は、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンのいずれかから選択されることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 リチウム含有金属誘導物を正極活性物質とする正極と炭素材料を負極活性物質とする負極とを備えたことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記電流遮断封口体は過電流が流れることにより抵抗値が増大するPTC素子と、電池内部のガス圧力が上昇して所定の圧力以上になることにより変形して前記PTC素子への通電を遮断する電力導出板とを備えたことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれ

かに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を用いたリチウム二次電池に係り、特に、過充電しても安全性が確保できる電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、軽量化はめざましく、それに伴い、電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。そこで、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池としてリチウムイオン電池で代表されるリチウム二次電池が実用化されるようになり、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられるようになった。

【0003】この種のリチウム二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料を用い、正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解液を用い、電池として組み立てた後、初回の充電により正極活物質から出たリチウムイオンがカーボン粒子内に入って充放電可能となる電池である。

【0004】このようなリチウム二次電池にあつては、過充電を行うと、過充電状態になるに伴い、正極からは過剰なリチウムが抽出され、負極ではリチウムの過剰な挿入が生じて、正・負極の両極が熱的に不安定化する。正・負極の両極が熱的に不安定になると、やがては電解液の有機溶媒を分解するように作用し、急激な発熱反応が生じて、電池が異常に発熱するという事態を生じ、電池の安全性が損なわれるという問題を生じた。このような状況は、リチウム二次電池のエネルギー密度が増加するほど重要な問題となる。

【0005】このような問題を解決するため、電解液中に添加剤として少量の芳香族化合物を添加することによって、過充電に対して安全性を確保できるようにしたものが、例えば、特開平7-302614号公報において提案された。この特開平7-302614号公報において提案されたものにあつては、負極に炭素材料を用い、電解液の添加剤として、分子量500以下で満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有するような π 電子軌道をもつアニソール誘導体などの芳香族化合物を使用するようにしている。このような芳香族化合物は、過充電を防止することで電池が保護される。

【0006】また、電解液中に添加剤を添加することによって、過充電に対して安全性を確保できるようにしたものが、例えば、特開平9-106835号公報においても提案されている。この特開平9-106835号公報において提案されたものにあつては、負極に炭素材料を用い、電解液の添加剤としてビフェニル、3-R-チオ

フェン、3-クロロ-チオフェン、フランなどを少量使用して、電池の最大動作電圧以上の電池電圧で重合することによって、電池の内部電圧を高くし、過充電時に電池を保護することができるようにしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平7-302614号公報において提案されたものにあつては、アニソール誘導体は過充電に対しては有効に作用するのに対して、サイクル特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすという問題を生じた。また、芳香族化合物は4.5V程度の電位で酸化分解されて、ガスを発生するとともに、重合物を形成することにより、過充電を防止して電池を保護する反面、電解液組成によっては、その重合物が溶解して過充電を防止できない場合も生じる。結局、 π 電子軌道をもつアニソール誘導体などの芳香族化合物は必ずしも過充電を抑制するとはいえないものである。

【0008】一方、特開平9-106835号公報において提案されたものにあつては、電解液の添加剤として使用するビフェニルは、極性が低く、かつ電解液に対する溶解性が低いため、低温作動時に添加剤が一部析出して電池特性の低下を惹起するという問題を生じた。また、3-クロロ-チオフェンは刺激性があり、しかも悪臭が強くて取り扱いが難しく、さらに酸化分解されやすいという問題点があり、フランも酸化分解されやすく、いずれの化合物も電池特性に悪影響を及ぼすという問題点がある。

【0009】そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、電解液に添加しても低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼさなく、かつ過充電に対しては有効に作用する添加剤を用いて電池の安全性を確保できるようにすることを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】このような目的を達成するため、本発明のリチウム二次電池は、電池内部のガス圧力が所定圧力以上になると充電を遮断する電流遮断封口体を電池容器に備え、有機溶媒にフェニル基に隣接する第3級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体またはシクロアルキルベンゼン誘導体を含有するようにしている。ここで、フェニル基に隣接する第3級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体またはシクロアルキルベンゼン誘導体は、フェニル基に隣接する第3級炭素が活性で反応性が高いため、第3級炭素上の水素原子は過充電状態において引き抜かれやすい。このため、過充電状態に達すると分解反応が素早く起こり、水素ガスを発生するようになるとともに、重合反応が優先的に起こって重合物が生成される。そして、水素ガスが発生して電池内部のガス圧力が所定圧力以上になると、電流遮断封口体が作動して充電を遮断するため、過充電が防止できる。

【0011】このことから、有機溶媒にこれらの添加剤を添加することにより、電解液の分解は未然に防止され、安全な状態が確保されるものと考えられる。そして、過充電状態において生成された重合物は抵抗体として作用するとともに、この重合物は電解液中で再溶解が起こりにくい物質であるため、過充電に対しては有効に作用することとなる。

【0012】また、有機溶媒に添加されるこれらの添加剤は常温で液体であって、極性が高く、電解液に対する溶解性が高いので、電池の低温動作時に添加剤が電解液中に析出することはない。このため、このような添加剤を電解液中に添加しても電池特性を低下させることはない。結局、このような添加剤がリチウム塩とともに有機溶媒中に添加された電解液を用いると、低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼすことなく、即ち、電池性能を劣化させることなく電池の安全性を確保できるようにする。

【0013】そして、上記のアルキルベンゼン誘導体としては、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンのいずれかから選択して用いることが好ましい。また、上記のシクロアルキルベンゼン誘導体としては、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンのいずれかから選択して用いることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池の一実施形態を図1および図2に基づいて説明する。なお、図1は、セパレータを介して重ね合わせた正・負極板を巻回して外装缶内に収納した状態を示す本実施形態のリチウム二次電池の断面を示す図であり、図2は、外装缶の開口部に装着される電流遮断封口体を示す一部破断図である。

【0015】1. 負極板の作製

天然黒鉛(d=3.36Å)よりなる負極活物質とポリビニリデンフルオライド(PVdF)よりなる結着剤等とを、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、スラリーあるいはペーストとする。これらのスラリーあるいはペーストを、スラリーの場合はダイコーター、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラコーティング法等により金属芯体(例えば、厚みが2.0μmの銅箔)の両面の全面にわたって均一に塗布して、活物質層を塗布した負極板を形成した。この後、活物質層を塗布した負極板を乾燥機中を通過させて、スラリーあるいはペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させた。この後、この乾燥負極板10をロールプレス機により圧延して、厚みが0.14mmの負極板10とした。

【0016】2. 正極板の作製

一方、LiCoO₂からなる正極活物質と、アセチレンブラック、グラファイト等の炭素系導電剤と、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)よりなる結着剤等とを、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)からなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、スラリーあるいはペーストとした。これらのスラリーあるいはペーストを、スラリーの場合はダイコーター、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラコーティング法等により金属芯体(例えば、厚みが2.0μmのアルミニウム箔)の両面に均一に塗布して、活物質層を塗布した正極板を形成した。この後、活物質層を塗布した正極板を乾燥機中を通過させて、スラリーあるいはペースト作製時に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させた。乾燥後、この乾燥正極板をロールプレス機により圧延して、厚みが0.17mmの正極板20とした。

【0017】3. 電極体の作製

上述のようにして作製した負極板10と正極板20とを、有機溶媒との反応性が低く、かつ安価なポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜、好適にはポリエチレン製微多孔膜(例えば、厚みが0.025mm)3.0を間にし、かつ、各極板10、20の幅方向の中心線を一致させて重ね合わせた。この後、図示しない巻き取り機により巻回した。この後、最外周をテープ止めて渦巻状電極体とした。

【0018】4. 電解液の調整

(1) 実施例1

エチレンカーボネート(EC)40重量部とジエチルカーボネート(DEC)60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩としてLiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに下記の化1の構造式で表されるクメンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例1の電解液aとした。

【化1】



【0019】(2) 実施例2

同様に、EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに下記の化2の構造式で表される1, 3-ジイソプロピルベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例2の電解液bとした。

【化2】

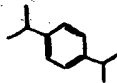


【0020】(3) 実施例3

同様に、EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合

し、さらに下記の化3の構造式で表される1, 4-ジイソプロピルベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例3の電解液cとした。

【化3】



【0021】(4) 実施例4

同様に、EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに下記の化4の構造式で表される1-メチルプロピルベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例4の電解液dとした。

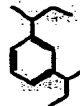
【化4】



【0022】(5) 実施例5

同様に、EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに下記の化5の構造式で表される1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例5の電解液eとした。

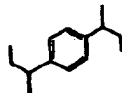
【化5】



【0023】(6) 実施例6

同様に、EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに下記の化6の構造式で表される1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例6の電解液fとした。

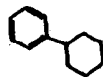
【化6】



【0024】(7) 実施例7

同様に、EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに下記の化7の構造式で表されるシクロヘキシルベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例7の電解液gとした。

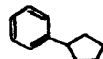
【化7】



【0025】(8) 実施例8

同様に、EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに下記の化8の構造式で表されるシクロペンチルベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例8の電解液hとした。

【化8】



【0026】(9) 比較例1

EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加混合して、添加剤が無添加の電解液を調製し、比較例1の電解液xとした。

【0027】(10) 比較例2

EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらにビフェニル (C₁₂H₁₀) を2重量%添加混合して電解液を調製し、比較例2の電解液yとした。

【0028】(11) 比較例3

EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに4-クロロアニソールを2重量%添加混合して電解液を調製し、比較例3の電解液zとした。

【0029】5. リチウム二次電池の作製

ついで、図1に示すように、上述のようにして作製した電極体の上下にそれぞれ絶縁板41を配置した後、1枚板からプレス加工により円筒状に成形した負極端子を兼ねるスチール製の外装缶40の開口部より、この電極体を挿入した。ついで、電極体の負極板10より延出する負極集電タブ10aを外装缶40の内底部に溶接するとともに、電極体の正極板20より延出する正極集電タブ20aを電流遮断封口体50の底板54の底部とを溶接した。

【0030】なお、電流遮断封口体50は、図2に示すように、逆皿状(キャップ状)に形成されたステンレス製の正極キャップ51と、皿状に形成されたステンレス製の底板54とから構成される。正極キャップ51は、電池外部に向けて膨出する凸部52と、この凸部52の底辺部を構成する平板状のフランジ部53とからなり、凸部52の角部には複数のガス抜き孔52aを設けている。一方、底板54は、電池内部に向けて膨出する凹部55と、この凹部55の底辺部を構成する平板状のフランジ部56とからなる。凹部55の角部にはガス抜き孔55aが設けられている。

【0031】これらの正極キャップ51と底板54との内部には、電池内部のガス圧が上昇して所定の圧力以上になると変形する電力導出板57が収容されている。この電力導出板57は凹部57aとフランジ部57bとからなり、例えば、厚みが0.2mmで表面の凹凸が0.

0.05mmのアルミニウム箔から構成される。凹部57aの最低部は底板54の凹部55の上表面に接触して配設されており、フランジ部57bは正極キャップ51のフランジ部53と底板54のフランジ部56との間に挟持される。なお、正極キャップ51と底板54とはポリプロピレン（PP）製の封口体用絶縁ガスケット59により液密に封口されている。

【0032】フランジ部57bの上部の一部には、PTC（Positive Temperature Coefficient）サーミスタ素子58が配設され、電池内に過電流が流れて異常な発熱現象を生じると、このPTCサーミスタ素子58の抵抗値が増大して過電流を減少させる。そして、電池内部のガス圧が上昇して所定の圧力以上になると電力導出板57の凹部57aは変形するため、電力導出板57と底板54の凹部55との接触が遮断されて過電流あるいは短絡電流が遮断されるようになる。

【0033】ついで、外装缶40の開口部に上述した電解液a～hおよびx, y, zをそれぞれ注入した後、外装缶40の開口部にポリプロピレン（PP）製の外装缶用絶縁ガスケット42を介して電流遮断封口体50を載置し、外装缶40の開口部の上部部を電流遮断封口体50側にカシメて液密に封口して、11種類の円筒形のリチウム二次電池をそれぞれ作製した。このようにして作製した各リチウム二次電池A～HおよびX, Y, Zの公称容量は1350mAhであった。

【0034】なお、電池Aは実施例1の電解液aを注入したものであり、電池Bは実施例2の電解液bを注入したものであり、電池Cは実施例3の電解液cを注入したものであり、電池Dは実施例4の電解液dを注入したものであり、電池Eは実施例5の電解液eを注入したものであり、電池Fは実施例6の電解液fを注入したものであり、電池Gは実施例7の電解液gを注入したものであり、電池Hは実施例8の電解液hを注入したものであり、電池Xは比較例1の電解液xを注入したものであり、電池Yは比較例2の電解液yを注入したものであり、電池Zは比較例3の電解液zを注入したものであり、

$$\text{低温特性} = (\text{低温での放電容量} / \text{室温での放電容量}) \times 100\% \cdots (1)$$

【0039】(3) 保存特性

上述のように作製した11種類の各リチウム二次電池A～HおよびX, Y, Zを室温（25℃）で1350mA（1C）の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後、4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。その後、60℃の雰囲気中に20日間保

$$\text{保存特性} = (\text{高温保存後の放電容量} / \text{室温での放電容量}) \times 100\% \cdots (2)$$

【0040】

る。

【0035】6. 試験

(1) 過充電試験

上述のように作製した11種類の各リチウム二次電池A～HおよびX, Y, Zを1350mA（1C）の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後、4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。このように満充電された11種類の各リチウム二次電池の各正・負極端子間に2700mA（2C）の充電電流を流して過充電を行い、過充電開始から電流遮断封口体50が作動するまでの時間と、そのときの各電池の最高温度を測定すると、下記の表1に示すような結果となった。

【0036】(2) 低温特性

上述のように作製した11種類の各リチウム二次電池A～HおよびX, Y, Zを、室温（25℃）で1350mA（1C）の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後、4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。その後、室温で3時間休止させた後、室温で1350mA（1C）の放電電流で終止電圧が2.75Vになるまで放電させ、放電時間から室温での放電容量（mAh）を求めた。

【0037】一方、上述のように作製した11種類の各リチウム二次電池A～HおよびX, Y, Zを、室温（25℃）で1350mA（1C）の充電電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電し、その後、4.1Vの定電圧で3時間充電して満充電状態とする。その後、0℃の温度で3時間休止させた後、0℃の温度で1350mA（1C）の放電電流で終止電圧が2.75Vになるまで放電させ、放電時間から低温での放電容量（mAh）を求めた。

【0038】ついで、上述のようにして求めた各放電容量に基づいて、室温での放電容量（mAh）に対する低温での放電容量（mAh）の割合を低温特性として下記の（1）式に示す数式に基づいて算出すると、下記の表1に示すような結果となった。

存した後、1350mA（1C）の放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させ、放電時間から高温保存後の放電容量を求めた。ついで、上記で求めた室温での放電容量に対する高温保存後の放電容量の割合を保存特性として下記の（2）式の数式に基づいて算出すると、下記の表1に示すような結果となった。

【表1】

電池 種類	電解液(溶質、溶媒、添加量 (重量%)、添加剤の種類)	電流遮断 時間(分)	最高温 度(℃)	低温特 性(%)	保存特 性(%)
A	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% クメン	15	74	83	91
B	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% 1,3-ジイソプロピルベンゼン	17	81	83	92
C	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% 1,4-ジイソプロピルベンゼン	17	83	84	89
D	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% 1-メチルプロピルベンゼン	17	78	83	90
E	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% 1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	18	80	81	89
F	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% 1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	19	82	83	91
G	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% シクロヘキシルベンゼン	15	72	85	92
H	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% シクロペンチルベンゼン	17	79	84	90
X	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 無添加	32	破裂	85	93
Y	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% ビフェニル	20	88	60	85
Z	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% 4-クロロアニソール	21	90	77	65

【0041】上記表1から明らかなように、添加剤が無添加の比較例1の電解液xを用いた電池Xは、過充電を開始してから32分後に破裂が発生したが、低温特性および保存特性は共に良好であった。また、従来例の添加剤であるビフェニルを添加した比較例2の電解液yを用いた電池Yは、過充電を開始してから20分後に充電電流が遮断され、そのときの最高温度は88℃であった。そして、低温特性および保存特性は共に低い値となった。さらに、従来例の添加剤である4-クロロアニソールを添加した比較例3の電解液zを用いた電池Zは、過充電を開始してから21分後に充電電流が遮断され、そのときの最高温度は90℃であった。そして、低温特性および保存特性は共に低い値となった。

【0042】一方、本発明の添加剤である上記化1の構造式で表されるクメン、上記化2の構造式で表される1,3-ジイソプロピルベンゼン、上記化3の構造式で表される1,4-ジイソプロピルベンゼン、上記化4の構造式で表される1-メチルプロピルベンゼン、上記化5の構造式で表される1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、上記化6の構造式で表される1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、上記化7の構造式で表されるシクロヘキシルベンゼン、上記化8の構造式

で表されるシクロペンチルベンゼンを添加した実施例1～実施例8の電解液a～hを用いた電池A～Hは、過充電を開始してから15～19分後に充電電流が遮断され、そのときの最高温度も72～83℃と低く、かつ低温特性および保存特性も共に良好であった。

【0043】これは、電池電圧が4.1Vに達してから過充電を行って過充電状態になると、クメン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンなどの添加剤は分解反応を開始してガスを発生するようになる。これと同時に重合反応を開始して重合熱を発生する。この状態で過充電をさらに続けると、ガスの発生量が増大し、過充電を開始してから15～19分後に電流遮断封口体50が作動して過充電電流を遮断する。これにより、電池温度も徐々に低下することとなる。

【0044】また、電池A～電池Hを比較すると明らかなように、添加剤を代えても格別の差異が認められないことが分かる。このことから、上記化1の構造式で表されるクメン、上記化2の構造式で表される1,3-ジイ

ソプロピルベンゼン、上記化3の構造式で表される1, 4-ジイソプロピルベンゼン、上記化4の構造式で表される1-メチルプロピルベンゼン、上記化5の構造式で表される1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、上記化6の構造式で表される1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、上記化7の構造式で表されるシクロヘキシルベンゼン、上記化8の構造式で表されるシクロペンチルベンゼンから選択した少なくとも1種の添加剤を用いるのが好ましいといことができる。特に、シクロヘキシルベンゼンは、過充電開始から電流遮断封口体50が作動するときの最高温度が低く、低温特性に優れ、しかも保存特性が良好であり、好ましいといことができる。

【0045】7. 電解液の種類を検討

ついで、用いる電解液の種類による影響について検討した。

(1) 実施例9

EC40重量部とジメチルカーボネート(DMC)60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに上述した化7の構造式で表されるシクロヘキシルベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例9の電解液Iとした。

【0046】(2) 実施例10

EC40重量部とメチルエチルカーボネート(MEC)60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに上述した化7の構造式で表されるシクロヘキシルベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例10の電解液Jとした。

【0047】(3) 実施例11

EC40重量部とDEC30重量部とDMC30重量部

よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに上述した化7の構造式で表されるシクロヘキシルベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例11の電解液Kとした。

【0048】(4) 実施例12

EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、電解質塩としてLiPF₆を0.5モル/リットルとLiBF₄を0.5モル/リットルとを添加して混合し、さらに上述した化7の構造式で表されるシクロヘキシルベンゼンを2重量%添加混合して電解液を調製し、実施例12の電解液Lとした。

【0049】この後、上述と同様にして、外装缶40に上述した電解液I～Lをそれぞれ注入し、外装缶40の開口部の上端部を電流遮断封口体50側にカシメて液密に封口して、実施例9～12のリチウム二次電池I～Lを作製した。なお、電解液Iを注入したものをリチウム二次電池Iとし、電解液Jを注入したものをリチウム二次電池Jとし、電解液Kを注入したものをリチウム二次電池Kとし、電解液Lを注入したものをリチウム二次電池Lとした。

【0050】ついで、上述と同様にして、これらの各電池I～Lを用いて、上述と同様に過充電を施して、過充電を開始してから電流遮断封口体50が作動するまでの時間と、そのときの各電池I～Lの最高温度を測定すると、下記の表2に示すような結果となった。また、上述と同様にして、低温特性および保存特性を測定すると、下記の表2に示すような結果となった。

【0051】

【表2】

電池種類	電解液(溶質・溶媒・添加量(重量%)、添加剤の種類)	電流遮断時間(分)	最高温度(℃)	低温特性(%)	保存特性(%)
I	1M LiPF ₆ (EC:DMC=4:6) 2% シクロヘキシルベンゼン	15	73	84	92
J	1M LiPF ₆ (EC:MEC=4:6) 2% シクロヘキシルベンゼン	16	74	85	91
K	1M LiPF ₆ (EC:DEC:DMC=4:3:3) 2% シクロヘキシルベンゼン	16	76	84	91
L	0.5M LiPF ₆ +0.5M LiBF ₄ (EC:DEC=4:6) 2% シクロヘキシルベンゼン	16	75	82	87

【0052】上記表2から明らかなように、電解液の有機溶媒の種類あるいは溶質の種類を代えても、電流遮断時間、最高温度、低温特性および保存特性に格別の差異が認められないので、シクロヘキシルベンゼンからなる添加剤は電解液の種類に関わらず同様な効果を発揮するといことができる。なお、表2には示していないが、

シクロヘキシルベンゼン以外の添加剤、即ち、クメン、1, 3ジイソプロピルベンゼン、1, 4ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1, 3ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1, 4ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、シクロペンチルベンゼンなどの他の添加剤を用いてもほぼ同様な結果が得られた。

【0053】8. 添加剤の添加量の検討
ついで、添加剤の添加量の影響について検討した。

(1) 実施例13

EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを1重量%添加混合して電解液を調製し、実施例13の電解液mとした。

【0054】(2) 実施例14

EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを3重量%添加混合して電解液を調製し、実施例14の電解液nとした。

【0055】(3) 実施例15

EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さらに添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを5重量%添加混合して電解液を調製し、実施例15の電解液oとした。

【0056】(4) 実施例16

EC40重量部とDEC60重量部よりなる混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル添加して混合し、さ

らに添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを10重量%添加混合して電解液を調製し、実施例16の電解液pとした。

【0057】この後、上述と同様にして、外装缶40に上述した電解液m～pをそれぞれ注入し、外装缶40の開口部の上端部を電流遮断封口体50側にカシメて液密に封口して、実施例13～16のリチウム二次電池を作製した。なお、電解液mを注入したものをリチウム二次電池Mとし、電解液nを注入したものをリチウム二次電池Nとし、電解液oを注入したものをリチウム二次電池Oとし、電解液pを注入したものをリチウム二次電池Pとした。

【0058】ついで、上述と同様にして、これらの各電池M～Pを用意し、上述と同様にして各電池M～Pに過充電を施して、過充電を開始してから電流遮断封口体50が作動するまでの時間と、そのときの各電池M～Pの最高温度を測定すると、下記の表3に示すような結果となった。また、上述と同様にして、低温特性および保存特性を測定すると、下記の表3に示すような結果となった。なお、下記の表3にはシクロヘキシルベンゼンを2重量%添加した電池Gも示している。

【0059】

【表3】

電池種類	電解液(溶質・溶媒・添加量(重量%)、添加剤の種類)	電流遮断時間(分)	最高温度(℃)	低温特性(%)	保存特性(%)
M	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 1% シクロヘキシルベンゼン	16	75	85	92
G	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 2% シクロヘキシルベンゼン	15	72	85	92
N	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 3% シクロヘキシルベンゼン	15	72	85	92
O	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 5% シクロヘキシルベンゼン	15	72	84	91
P	1M LiPF ₆ (EC:DEC=4:6) 10% シクロヘキシルベンゼン	15	71	80	88

【0060】上記表3から明らかなように、添加剤の添加量が1～10重量%の範囲であれば、電流遮断時間、最高温度、低温特性および保存特性において格別の差異が認められなかった。このことから、添加剤の添加量は1～10重量%の範囲にするのが望ましく、好ましくは1～5重量%とするのが望ましい。なお、表3には示していないが、シクロヘキシルベンゼン以外の添加剤、即ち、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、シクロペンチルベンゼンなどの他の添加剤を用いてもほぼ同様な結果が得られた。

【0061】

【0062】

【0063】

【0064】

【0065】

【0066】

【0067】

【0068】

【0069】

【0070】

【0071】

【0072】

【0073】上述したように、上記化1の構造式で表さ

れるクメン、上記化2の構造式で表される1, 3-ジイソプロピルベンゼン、上記化3の構造式で表される1, 4-ジイソプロピルベンゼン、上記化4の構造式で表される1-メチルプロピルベンゼン、上記化5の構造式で表される1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、上記化6の構造式で表される1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンなどのフェニル基に隣接する第3級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、または、上記化7の構造式で表されるシクロヘキシルベンゼン、上記化8の構造式で表されるシクロペンチルベンゼンなどのフェニル基に隣接する第3級炭素を有するシクロアルキルベンゼン誘導体からなる添加剤を電解液に添加して用いると、サイクル特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼさず過充電に対しては有効に作用して、電池性能を劣化させることなく電池の安全性を確保できるようになる。

【0074】なお、上述の実施形態においては、負極活物質として天然黒鉛($d=3.36\text{Å}$)を用いる例について説明したが、天然黒鉛以外に、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料、例えば、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体等が好適である。

【0075】また、上述の実施形態においては、正極活物質として LiCoO_2 を用いる例について説明したが、 LiCoO_2 以外に、リチウムイオンをゲストとして受け入れ得るリチウム含有遷移金属化合物、例えば、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiCrO_2 、 LiVO_2 、 LiMnO_2 、 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 、 LiTiO_2 、 LiScO_2 、 LiYO_2 、 LiMn_2O_7 等が好ましいが、特に、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ を単独で用いるかあるいはこれらの二種以上を混合して用いるのが好適である。

【0076】さらに、電解液としては、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解したイオン伝導体であって、イオン伝導率が高く、正・負の各電極に対して化学的、電気化学的に安定で、使用可能温度範囲が広くかつ安全性が高く、安価なものであれば使用することができる。例

えば、上記した有機溶媒以外に、プロピレンカーボネート(PC)、スルフォラン(SL)、テトラヒドロフラン(THF)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、等あるいはこれらの混合溶媒が好適である。また、溶質としては電子吸引性の強いリチウム塩を使用し、上記した LiPF_6 あるいは LiBF_4 以外に、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電解液を備えた一実施形態の電池のセパレータを介して重ね合わせた正・負極板を巻回して外装缶内に収納した状態を示す断面図である。

【図2】 図1の外装缶の開口部に装着される電流遮断封口体を示す一部破断図である。

【符号の説明】

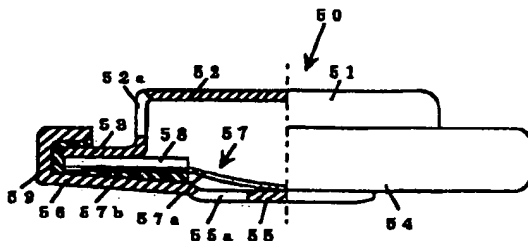
10…負極板、10a…負極集電タブ、20…正極板、20a…正極集電タブ、30…セパレータ、40…外装缶、41…スペーサ、42…外装缶用絶縁ガasket、50…電流遮断封口体

【要約】

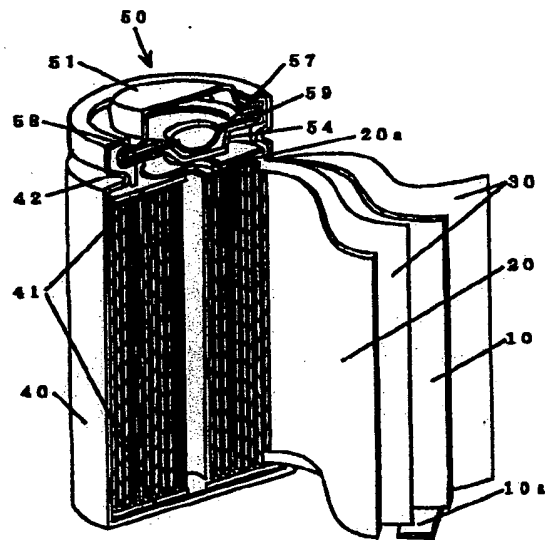
【課題】 電解液に添加しても低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼさなく、かつ過充電に対しては有効に作用する添加剤を用いて電池の安全性を確保できるようにする。

【解決手段】 本発明の電解液は、有機溶媒にフェニル基に隣接する第3級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体またはシクロアルキルベンゼン誘導体が含有されている。そして、アルキルベンゼン誘導体は、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンのいずれかから選択され、シクロアルキルベンゼン誘導体は、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンのいずれかから選択される。

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 安部 浩司

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇
部興産株式会社内

(72)発明者 植木 明

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇
部興産株式会社内

(72)発明者 浜本 俊一

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇
部興産株式会社内

(56)参考文献 特開 平10-74537 (J P, A)

特開 平10-275632 (J P, A)

特開 平9-117840 (J P, A)

特開 平9-50822 (J P, A)

特開 平4-332479 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

H01M 10/40

H01M 2/34